

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-154054

(43)Date of publication of application : 06.06.2000

(51)Int.Cl.

C04B 35/46  
H01L 41/09  
H01L 41/187

(21)Application number : 10-322333

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 12.11.1998

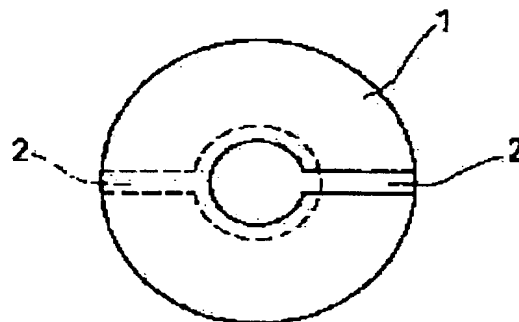
(72)Inventor : NISHIDA MASAMITSU  
OKUYAMA KOJIRO  
TAKAHASHI KEIICHI  
HASE HIROYUKI

## (54) PIEZOELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION AND PIEZOELECTRIC ELEMENT

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To easily produce a piezoelectric porcelain composition and a piezoelectric element having a small grain diameter, high mechanical Q and high heat resistance by a customary firing method by providing a composition represented by the formula  $(1-x)\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} \cdot x\text{ReMnO}_3$  (where  $0.005 \leq x \leq 0.1$  and Re is at least one metal element selected from the group consisting of Y, Er, Ho, Tm, Lu and Yb).

**SOLUTION:** Powders of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  as starting materials are weighed so as to satisfy the above formula and they are wet-mixed using a ball mill, dried, calcined at  $750-900^\circ\text{C}$ , crushed, wet-comminuted, dried, mixed with an organic binder and granulated. The resultant powder is compacted and fired at  $900-1,050^\circ\text{C}$ . The resultant porcelain 1 is polished and vapor-deposited electrodes 2 of Cr-Au are formed on both faces of the porcelain 1.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-154054  
(P2000-154054A)

(43) 公開日 平成12年6月6日 (2000.6.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	J 4 G 0 3 1
H 0 1 L 41/09		H 0 1 L 41/08	C
41/187		41/18	1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-322333  
(22) 出願日 平成10年11月12日 (1998. 11. 12)

(71) 出願人 000005821  
松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地  
(72) 発明者 西田 正光  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72) 発明者 奥山 浩二郎  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(74) 代理人 100095555  
弁理士 池内 寛幸 (外1名)

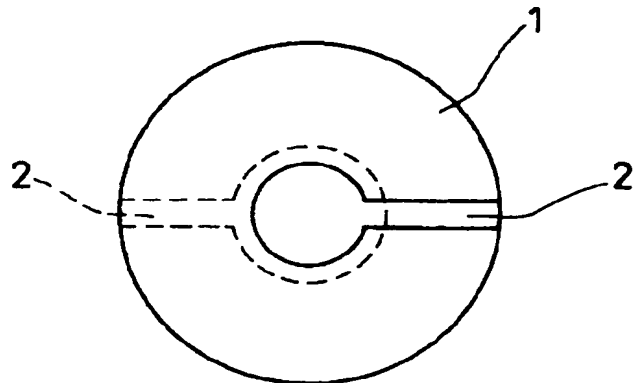
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電磁器組成物及び圧電素子

(57) 【要約】

【課題】 一般式： $(1-x)\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} \cdot x\text{ReMnO}_3$  (但し  $0.005 \leq x \leq 0.1$ 、ReはY、Er、Ho、Tm、Lu及びYbの群から選ばれる少なくとも1種の金属元素) で示される組成物とすることにより、通常の焼成方法で製造が容易で、かつ結晶粒径が小さく、同時に機械的Qが大きく耐熱性の高い圧電磁器組成物及び圧電素子を提供する。

【解決手段】 原料として  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、及び  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  の粉体を使用して、前記一般式を満たすように秤量し、ボールミルを用いて湿式混合し、乾燥後、750-900℃で仮焼し、これらを粗粉碎したのち、湿式粉碎し、乾燥後、有機バインダーを加えて造粒したのち、粉体を加圧成形し、これを900-1050℃の温度で焼成し、その後この磁器(1)を研磨した後、その両面にCr-Auの蒸着電極(2)を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Bi及びTiの複合酸化物よりなる主成分に、副成分としてY、Er、Ho、Tm、Lu及びYbからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属元素及びMnを同時に含有することを特徴とする圧電磁器組成物

【請求項2】 一般式： $(1-x)Bi_4Ti_3O_{12} \cdot xR MnO_3$ （但し $0.005 \leq x \leq 0.1$ 、ReはY、Er、Ho、Tm、Lu及びYbの群から選ばれる少なくとも1種の金属元素）で表されることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載の圧電磁器組成物を用いた圧電素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子、各種センサなどの圧電素子、特に、圧電セラミックフィルタ及び圧電セラミック発振子材料となる耐熱性に優れた圧電磁器組成物及び圧電素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、圧電セラミック材料として $PbTiO_3$ を主成分とする、いわゆるPT系セラミックス、 $Pb(Ti, Zr)O_3$ を主成分とする、いわゆるPZT系セラミックス、または様々な複合ペロブスカイト組成物、例えば $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 等を何種類か固溶する多成分系圧電磁器組成物が使われてきた。これらの組成物では成分の組成比を選ぶことにより用途に応じた様々な特性の圧電磁器を得ることができる。これらの圧電セラミックスはセラミックフィルタ、圧電ブザー、圧電点火栓、超音波振動子等に用いられている。

【0003】この圧電セラミックスに関して、圧電性の消失する温度であるキュリー点以下の250℃程度のある温度に、この圧電セラミックスを一旦加熱し、その後を使用するような場合、加熱前後でその圧電セラミックスの共振周波数等の圧電特性の著しい変化が起こり問題となっていた。この耐熱性に関しては、キュリー点が高いことが望ましい。キュリー点の高い組成物として、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 及びこれに $MnO_2$ を微量添加した組成物が提案されている（「セラミックス」、24（1989）、965-974頁）。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 系圧電セラミックスは、キュリー点が600℃以上と高く耐熱性が優れている。しかし、この材料は数十μmの板状構造の結晶よりなるため、普通の焼成方法では高密度のセラミックスを作製するのが困難であり、高密度化のために一方向から圧力を加えながら加熱して焼成するポットホーミング法で作製される。また、従来の材料は、結晶

粒径が大きいため高周波の発振子などに使用することは困難であった。

【0005】本発明は、通常の焼成方法で製造が容易で、かつ結晶粒径が小さく、同時に機械的Qが大きく耐熱性の高い圧電磁器組成物を提供することを目的とする。さらに、本発明は、通常の焼成方法で製造が容易で、かつ結晶粒径が小さく、同時に機械的Qが大きく耐熱性の高い圧電素子を提供することを本発明の目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の第1番目の圧電磁器組成物は、Bi及びTiの複合酸化物よりなる主成分に、副成分としてY、Er、Ho、Tm、Lu及びYbからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属元素、及びMnを同時に含有することを特徴とする。

【0007】また、本発明の第2番目の圧電磁器組成物は、一般式： $(1-x)Bi_4Ti_3O_{12} \cdot xReMnO_3$ （但し $0.005 \leq x \leq 0.1$ 、ReはY、Er、Ho、Tm、Lu及びYbの群から選ばれる少なくとも1種の金属元素）で表されることを特徴とする。本発明で、xの範囲を0.005～0.1としたのは、この範囲外では機械的Qの改善効果が小さいためである。

【0008】また、第3番目の発明は、上記圧電磁器組成物を用いた圧電素子を提供する。

## 【0009】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明の圧電磁器組成物をさらに具体的に説明する。

（実施例1）原料として $Bi_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、 $Tm_2O_3$ 、 $Lu_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、及び $Mn_3O_4$ の粉体を使用して、これらを表1で表される組成比となるように秤量した後、これらの原料粉体をボールミルを用いて20時間湿式混合した。乾燥後、750～900℃で2時間仮焼した。これらを粗粉碎したのち、ボールミルを用いて15時間湿式粉碎した。乾燥後、有機バインダーであるポリビニルアルコールの水溶液を加えて造粒したのち、粉体を直径13mm、厚さ1mmの円板状の圧粉体に70Maで加圧成形した。これを900～1050℃の温度で1時間焼成した。焼成後、この磁器を厚さ0.35mmに研磨した後、その両面にCr-Auの蒸着電極を形成した。この素子を100～200℃のシリコンオイル中で、両電極間に3～7KV/mmの直流電界を30分間印加して分極処理を行った。

【0010】得られた圧電磁器組成物の特性の測定結果を表1に示す。なお表1において、\*印を付したものは比較例の磁器組成物を示す。

## 【0011】

## 【表1】

試料番号	組 成				結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	誘電率	結合係数 ( $k_t$ )	機械的Q
	Re	x	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>				
1*	-	0	-	-	49	185	0.15	790
2	Y	0.005	-	-	5.2	165	0.21	1920
3	Y	0.01	-	-	2.7	150	0.22	2200
4	Y	0.02	-	-	1.9	143	0.23	3870
5	Y	0.05	-	-	1.2	144	0.25	5650
6	Y	0.10	-	-	5.4	148	0.20	3500
7	Er	0.005	-	-	6.7	151	0.19	2030
8	Er	0.05	-	-	3.1	142	0.21	4290
9	Er	0.10	-	-	5.6	145	0.16	2200
10	Ho	0.005	-	-	6.3	153	0.18	2110
11	Ho	0.05	-	-	2.5	145	0.22	4700
12	Ho	0.10	-	-	5.1	140	0.17	3200
13	Tm	0.005	-	-	6.3	149	0.18	1980
14	Tm	0.05	-	-	3.5	143	0.20	4120
15	Tm	0.10	-	-	5.2	147	0.19	2300
16	Lu	0.005	-	-	5.8	137	0.17	1920
17	Lu	0.05	-	-	2.6	139	0.21	3560
18	Lu	0.10	-	-	7.0	133	0.20	2620
19	Yb	0.005	-	-	4.1	167	0.20	2280
20	Yb	0.05	-	-	0.9	160	0.23	5390
21	Yb	0.10	-	-	3.2	151	0.20	3120
22*		0	0.025	-	12	156	0.16	870
23*		0	-	0.05	7.2	159	0.18	1840

【0012】上記の表1から明らかなように、本実施例の圧電磁器組成物によれば、例えば比較例としてあげている（試料No. 1、22、23）の圧電材料と比較して、機械的Qが大きく、結晶粒径が小さい圧電磁器組成物を提供することができる。また、上記の試料すべて、キュリー点は635℃以上であった。

【0013】分極電極を取り除いた後、さらに図1のようなエネルギー閉じ込め型の共振子となるようにCr-Au電極を形成した。図1において、1は圧電磁器組成物からなる圧電セラミックス、2はCr-Auの電極である。これにより耐熱性に優れた圧電セラミックス素子を提供することができる。

【0014】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の磁器組成物は、Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>にRe (Y、Er、H

o、Tm、Lu及びYbの群から選ばれる少なくとも1種の金属元素)、及びMnを含有せしめることにより、製造の容易な、微小結晶粒径で、耐熱性に優れ、同時に機械的Qの大きい圧電セラミックスを提供することができる。

【0015】したがって、本発明の圧電磁器組成物によれば、結晶粒径が小さく、かつ機械的Qが大きいため、耐熱性に優れた高周波用共振子に適した圧電素子を提供することができる。

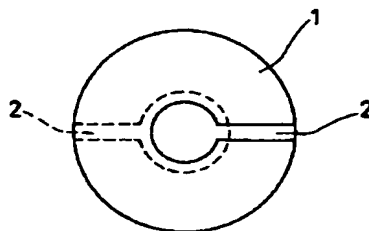
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1で得られた圧電素子の平面図を示す。

【符号の説明】

- 1 圧電磁器組成物からなる圧電セラミックス
- 2 電極

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 慶一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 長谷 裕之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 4G031 AA07 AA08 AA11 AA19 AA35  
BA10